

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-064601

(43)Date of publication of application : 05.03.1999

---

(51)Int.Cl. G02B 1/11

B05D 7/24

B32B 7/02

B32B 27/30

C03C 17/38

---

(21)Application number : 09-216833

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.1997

(72)Inventor : YASUDA TOMOKAZU

---

(54) ANTIREFLECTION FILM AND DISPLAY DEVICE ARRANGED THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process having adaptability to mass production of large sized antireflection films which exhibit uniformly low reflectivity (reflectivity  $\leq 1\%$ ) in a wide wavelength region and are simultaneously excellent in film strength and heat resistance.

SOLUTION: This antireflection film has at least one layer of a low-refractive index layer which has microvoids of  $\leq 200$  nm in average diameter and consists of a fluorine-contained polymer. The fluorine-contained polymer is produced by the polymn. reaction of a monomer contg. at least one kind of the corresponding fluorine-contained monomer in a stage for production and is formed with the microvoids formed by the deposition and flocculation of the polymer formed in the polymn. process.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-64601

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
G 0 2 B 1/11		G 0 2 B 1/10 A
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24 3 0 2 L
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02 1 0 3
27/30		27/30 D
C 0 3 C 17/38		C 0 3 C 17/38
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-216833

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月11日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 安田 知一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 反射防止膜およびそれを配置した表示装置

(57) 【要約】

【課題】 広範な波長領域において一様に低い反射率（反射率1%以下）を示し、同時に膜強度、耐熱性に優れた反射防止膜を低コストで、また、大量かつ大面積製造の適性のある方法で提供する。

【解決手段】 平均径200nm以下のマイクロボイドを有し、含フッ素ポリマーからなる屈折率1.45以下の低屈折率層を少なくとも1層有し、該含フッ素ポリマーは製造工程において、対応する含フッ素モノマーを少なくとも1種含むモノマーの重合反応により形成されたものであり、該マイクロボイドがこの重合過程で生成するポリマーの析出凝集により形成されたものである反射防止膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均径200nm以下のマイクロボイドを有し、含フッ素ポリマーからなる屈折率1.45以下の低屈折率層を少なくとも1層有する反射防止膜であり、該含フッ素ポリマーは製造工程において、対応する含フッ素モノマーを少なくとも1種含むモノマーの重合反応により形成されたものであり、該マイクロボイドはこの重合過程で生成するポリマーの析出凝集により形成されたものであることを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】 該低屈折率層が少なくとも0.1重量分率以上のフッ素原子を含むことを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項3】 該低屈折率層が少なくとも5体積%以上の空隙を有することを特徴とする請求項1または2に記載の反射防止膜。

【請求項4】 該低屈折率層の形成過程において、用いるモノマーが可溶でかつ、生成するポリマーが不溶である溶媒を用いることを特徴とする請求項1ないし3に記載の反射防止膜。

【請求項5】 該低屈折率層がそれよりも高い屈折率を有する層の上に形成されたことを特徴とする請求項1ないし3に記載の反射防止膜。

【請求項6】 前記反射防止膜のヘイズ値が3ないし30%であることを特徴とする請求項1ないし3に記載の反射防止膜。

【請求項7】 平均径200nm以下のマイクロボイドを有し、含フッ素ポリマーからなる屈折率1.45以下の低屈折率層を少なくとも1層有する反射防止膜であり、該含フッ素ポリマーは製造工程において、対応する含フッ素モノマーを少なくとも1種含むモノマーの重合反応により形成されたものであり、該マイクロボイドはこの重合過程で生成するポリマーの析出凝集により形成されたものである反射防止膜を配置したことを特徴とする表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、量産性、対汚染性に優れ、同時に、高い膜強度を実現する反射防止膜およびそれを配置した表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、液晶表示装置の普及、大型化や野外使用化に伴い、その使用条件下でのタフネス化、例えば、反射光耐性（視認性確保）、防汚性や耐熱性の向上が求められている。表示装置の視認性向上は該装置の主機能に関わる課題であり、当然その重要性も高く、活発に視認性向上のための施策が検討されている。一般に視認性を低下させるのは外光の表面反射による景色の写り込みであり、これらに対する対処として最表面に反射防止膜を設ける方法が一般的に行われる。しかしながら、この反射防止膜はその機能発現のために最表面に設けら

れるため、必然的に反射防止膜の性能に対してタフネス化の観点から多くの高品質化の課題が集中してくる。例えば、極限までの反射率低下（反射率1%以下）、指紋や油脂等の付着防止や易除去性、炎天下や自動車室内のような高温環境下での諸性能の維持などである。

【0003】従来、可視光の波長域を全てカバーできる性能を有する広波長域／低反射率の反射防止膜としては、金属酸化物等の透明薄膜を積層させた多層膜が用いられてきた。単層膜では単色光に対しては有効であるものの、ある程度の波長域を有する光に対しては有効に反射防止できないのに対し、このような多層膜においては積層数が多いほど広い波長領域で有効な反射防止膜となるためである。そのため、従来の反射防止膜には、物理または化学蒸着法等の手段によって金属酸化物等を3層以上積層したものが用いられて来た。しかしながら、このような多層蒸着した反射防止膜は、予め最適に設計された各層の屈折率と膜厚との関係に従い、その膜厚を高精度に制御した蒸着を何回も行う必要があり、非常に高コストなものであり、かつ、広い面積の膜を得ることの非常に困難な大量製造適性に乏しいものであった。また、これらの多層蒸着型の反射防止膜では、表面の耐傷性あるいは指紋付着性等の対汚染性に乏しく、この改善のためには例えば新たに含フッ素樹脂からなる層を塗設するなどの反射防止を犠牲にしかねない加工が必須であった。

【0004】一方、上述のような多層膜による方法の他に、空気との界面において屈折率が徐々に変化する様な膜によって有効な反射防止効果を得る方法が従来知られている。例えば、特開平2-245702号公報には、ガラス基板とMgF<sub>2</sub>、の中間の屈折率を持つSiO<sub>2</sub>超微粒子とMgF<sub>2</sub>超微粒子を混合してガラス基板に塗布し、ガラス基板面から塗布膜面に向かって徐々にSiO<sub>2</sub>の混合比を減少させてMgF<sub>2</sub>の混合比を増加させる事により、塗布面とガラス基板との界面における屈折率変化が緩やかとなり、反射防止効果が得られる事が記載されている。

【0005】また、特開平5-13021号公報には、エチルシリケート中に分散したMgF<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>を有する超微粒子を用いた二層からなる反射防止膜が開示されている。例えば、第一層は、MgF<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>が7/3の層で、第二層は、MgF<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>が1/1の層で、第一層の屈折率が1.42そして第二層の屈折率が1.44である。従って、屈折率変化は大きいとは言えず、十分な反射防止効果は得られない。

【0006】また、特開平7-92305号公報には、コア部とその周囲のシェル部からなる屈折率1.428の超微粒子からなり、空気と微粒子とから形成された表面が凹凸の上層部（低屈折率）と、微粒子のみから形成された下層部とからなる反射防止膜が開示されている。そして、上記超微粒子のコア部が、メタクリル酸メチ

ル、メタクリル酸、トリフルオロエチルアクリレート、N-イソブトキシメチルアクリルアミドから形成され、シェル部がスチレン、アクリル酸、アクリル酸ブチルから形成されている。

【0007】更に、特開平7-168006号公報には、空気と微粒子（例、MgF<sub>2</sub>）とから形成された表面が凹凸の上層部（低屈折率）、微粒子のみの中層部（中屈折率）、及び微粒子とバインダーから形成された下層部とからなる反射防止膜が開示されている。

【0008】しかしながら、前記の特開平2-245702号公報、特開平5-13021号公報、特開平7-92305号公報及び特開平7-168006号公報に記載の反射防止膜は、空気に対する屈折率が膜厚方向に徐々に変化する原理を利用したものである。これらの反射防止膜は、その作成に、煩雑な操作と、熟練した技術が必要であること、また、製造工程上の制限（例えば焼き付け温度、支持体の耐熱性等）も厳しく、得られる膜も十分な反射防止効果が得られていないものであった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、広範な波長領域において一様に低い反射率（反射率1%以下）を示し、同時に膜強度、耐久性、対汚れ付着性、耐熱性等の諸性能に優れた反射防止膜を低コストで、また、大量かつ大面積製造の適性のある方法で提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述の課題は下記の反射防止膜により解決される。

（1）平均径200nm以下のマイクロボイドを有し、含フッ素ポリマーからなる屈折率1.45以下の低屈折率層を少なくとも1層有する反射防止膜であり、該含フッ素ポリマーは製造工程において、対応する含フッ素モノマーを少なくとも1種含むモノマー重合反応により形成されたものであり、該マイクロボイドはこの重合過程で生成するポリマーの析出凝集により形成されたものであることを特徴とする反射防止膜。

（2）該低屈折率層が少なくとも0.1重量分率以上のフッ素原子を含むことを特徴とする上記（1）に記載の反射防止膜。

（3）該低屈折率層が少なくとも5体積%以上の空隙を有することを特徴とする上記（1）または（2）に記載の反射防止膜。

（4）該低屈折率層の形成過程において、用いるモノマーが可溶で、かつ、生成するポリマーが不溶である溶媒を用いることを特徴とする上記（1）ないし（3）に記載の反射防止膜。

（5）該低屈折率層がそれよりも高い屈折率を有する層の上に形成されたことを特徴とする上記（1）ないし（3）に記載の反射防止膜。

（6）表前記反射防止膜のヘイズ値が3ないし30%で

あることを特徴とする上記（1）ないし（3）に記載の反射防止膜。

（7）上記（1）ないし（3）の反射防止膜を配置した表示装置。

【0011】本発明の反射防止膜は、上記のマイクロボイドを含有する低屈折率層が、それよりも高い屈折率を有する高屈折率層の上に形成された2層よりなることが好ましい。またこれらの層が支持体（好ましくは透明フィルム）上に設けられていることが好ましい。また、本発明の反射防止膜は、上記のマイクロボイドを含有する低屈折率層が、それよりも高い屈折率を有する高屈折率層の上に形成され、更に高屈折率層が、それよりも低く且つ低屈折率層よりも高い屈折率を有する中屈折率層の上に形成された3層よりなることが好ましい。またこれらの層が支持体（好ましくは透明フィルム）上に設けられていることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜によって得られる優れた反射防止膜について以下に説明する。以下の説明では本発明の方法で製膜して得られる反射防止膜中の空隙を「マイクロボイド」、反射防止膜中の連続相を形成するポリマー凝集体構造体部を「フィブリル」、モノマーを重合してポリマーの析出凝集によりマイクロボイド含有膜を形成する方法を「析出法」と称する。

【0013】本発明の反射防止膜は、対応するモノマーを製膜後、重合して生成するポリマーで形成された低屈折率層からなる。この低屈折率層は、モノマーの製膜直後は均一の液体膜状態にあるが、この液膜中でモノマーの重合反応させると、生成したポリマーが不溶化して析出凝集する過程を経て、非常に微細な多孔質構造を形成する。この多孔質構造は膜中にマイクロボイドをもたらす、後に説明する原理に基づいて低屈折率の膜を与える。

【0014】上記ポリマーの析出は、一般に均一なモノマー膜状態から、重合の進行に伴い高分子鎖が成長し、分子鎖同士の凝集力や、網目構造の発達に伴い共存するモノマーや溶媒から相分離してフィブリルが生じるため、フィブリルの間に形成されるマイクロボイドは、通常ボイドの大きさ、その間隔において均一になる。本発明の低屈折率層はマイクロでは不均一構造を有する膜であるが、光の波長オーダーで見たときには一つの均一な層とみなすことができる。

【0015】本発明の低屈折率層の表面の空気の屈折率は1であり、本発明のフィブリルを形成するポリマーの屈折率は空気の屈折率1よりも高く、一般に1.25から1.50の間にある。本発明の低屈折率層は、フィブリル相と空気相を光学的には均一とみなせる膜となることから、その屈折率は空気の屈折率とフィブリルの屈折率の体積平均値として観測されることになる。従って、本発明では、形成されるマイクロボイドを可視光の波長に

対して十分に小さくすることによって、透明性を損なうことなく低屈折率層の屈折率を使用する素材の屈折率よりもマイクロボイドの体積分率の分だけ低くすることができる。マイクロボイドの平均径は、一般に5~200nmの範囲で、5~50nmが好ましい。また低屈折率層の層厚は、一般に5~400nmの範囲にあり、50~200nmであることが好ましい。マイクロボイドの径が増大すると空気-膜界面での散乱が増加し、200nmを超えると膜ヘイズが生じるため好ましくない。

【0016】本発明でいうマイクロボイドの平均径とは膜の断面を走査型電子顕微鏡で観察して観測される各マイクロボイドの開口面積に等しい円の直径で定義されるもの\*

$$m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3 \quad (1)$$

$$n\lambda/4 \times 0.7 < n_2 d_2 < n\lambda/4 \times 1.3 \quad (2)$$

上記式に於て、mは正の整数（一般に、1、2又は3）を表わし、n<sub>1</sub>は高屈折率層の屈折率を表わし、d<sub>1</sub>は高屈折率層の層厚（nm）を表わし、nは正の奇数（一般に、1）を表わし、n<sub>2</sub>は低屈折率層の屈折率を表わし、そしてd<sub>2</sub>は低屈折率層の層厚（nm）を表わす。高屈折率層の屈折率n<sub>1</sub>は、一般に透明フィルムより少なくとも0.05高く、そして、低屈折率層の屈折率n<sub>2</sub>は、一般に高屈折率層の屈折率より少なくとも0.1低くかつ透明フィルムより少なくとも0.05低い。更に、高屈折率層の屈折率n<sub>1</sub>は、一般に1.5~1.7の範囲にある。上記条件（1）及び（2）は、従来から良く知られた条件であり、例えば、特開昭59-504※

$$h\lambda/4 \times 0.7 < n_3 d_3 < h\lambda/4 \times 1.3 \quad (3)$$

$$k\lambda/4 \times 0.7 < n_4 d_4 < k\lambda/4 \times 1.3 \quad (4)$$

$$j\lambda/4 \times 0.7 < n_5 d_5 < j\lambda/4 \times 1.3 \quad (5)$$

上記式に於て、hは正の整数（一般に、1、2又は3）を表わし、n<sub>3</sub>は中屈折率層の屈折率を表わし、d<sub>3</sub>は中屈折率層の層厚（nm）を表わし、kは正の整数（一般に、1、2又は3）を表わし、n<sub>4</sub>は高屈折率層の屈折率を表わし、d<sub>4</sub>は高屈折率層の層厚（nm）を表わし、jは正の奇数（一般に、1）を表わし、n<sub>5</sub>は低屈折率層の屈折率を表わし、そしてd<sub>5</sub>は低屈折率層の層厚（nm）を表わす。中屈折率層の屈折率n<sub>3</sub>は、一般に1.5~1.7の範囲にあり、高屈折率層の屈折率n<sub>4</sub>は、一般に1.7~2.2の範囲にある。

【0021】本発明のマイクロボイド含有低屈折率膜は、重合過程で生成する含フッ素ポリマーが重合系から相分離、析出するものであればその調製方法や使用するモノマーに特に制限は無い。この様な膜を与えるモノマーとその重合方法について説明する。

#### （1）膜の形成方法（重合）

本発明の低屈折率層を形成する重合法はその過程で生成するポリマーが反応系から析出し、非重合成分を除去した後に多孔質の膜を与えるものであれば特に制限はなく、通常のバルク重合、分散重合、沈殿重合などの重合形態を自由にとることができる。重合開始の形態も、通

\*であり、少なくとも100個以上のマイクロボイドの開口面積から算出した相当円直径の平均値を用いる。

【0017】本発明の反射防止膜の別の代表例を図1に示す。高屈折率層12が透明フィルム（支持体）13上に形成され、さらに低屈折率層11が高屈折率層12上に形成されている。反射防止膜を構成する層数の増加は、通常反射防止膜が適用可能な光の波長範囲を拡大する。これは、金属化合物を用いる従来の多層膜の形成の原理に基づくものである。

【0018】上記二層を有する反射防止膜では、高屈折率層12及び低屈折率層11がそれぞれ下記の条件

（1）及び（2）を一般に満足する。

※01号公報に記載されている。

【0019】本発明の反射防止膜の他の代表例を図2に示す。中屈折率層22が透明フィルム（支持体）23上に形成され、高屈折率層24が中屈折率層22上に形成され、さらに低屈折率層21が高屈折率層24上に形成されている。中屈折率層22の屈折率は、高屈折率層24と低屈折率層21との間の値を有する。図2の反射防止膜は、図1の反射防止膜に比較して、更に適用可能な光の波長領域が広がっている。

【0020】上記三層を有する反射防止膜では、中、高及び低屈折率層がそれぞれ下記の条件（3）~（5）を一般に満足する。

$$h\lambda/4 \times 0.7 < n_3 d_3 < h\lambda/4 \times 1.3 \quad (3)$$

$$k\lambda/4 \times 0.7 < n_4 d_4 < k\lambda/4 \times 1.3 \quad (4)$$

$$j\lambda/4 \times 0.7 < n_5 d_5 < j\lambda/4 \times 1.3 \quad (5)$$

常のラジカル重合法（熱開始、光開始）、アニオン重合法（熱開始、光開始）、カチオン重合法（熱開始、光開始）など特に制限はない。

【0022】これらの中で、確実かつ好効率でマイクロボイドを形成できる手法として、モノマーには良溶媒だがポリマーの貧溶媒となる溶媒を用い、重合に進行に伴って生成するポリマーの凝集析出を促進する「貧溶媒法」とモノマーとして多官能モノマーを併用し、重合の進行に伴い、生成するポリマーの網目構造（ネットワーク）を発達させて凝集させる「架橋法」が特に好ましく利用される。貧溶媒法、架橋法に限らず、本発明の低屈折率層を作成する際に好ましく用いられる溶媒の例としては、アルカン類（ヘキサン、ヘプタン、ドデカン、石油エーテル、流動パラフィン類など）、エーテル類（ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジヘキシルエーテルなど）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノンなど）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル、フタル酸ジブチルなど）、アミド類（ジメチルホルムアミド、ジブチルアセトアミドなど）などであり、形成するポリマーの溶解性や形成される膜の強度を制御する目的で、これらの混合溶媒系を用いることも好まし

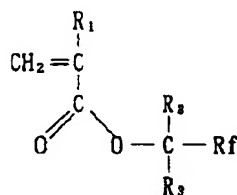
い。これらの溶媒は、重合反応完了後、蒸発乾燥や洗浄により除去することが好ましい。この場合、用いた溶媒と良好に相互溶解し、生成したポリマーを溶解しない低沸点の溶媒を用いることが好ましい。重合温度は特に制限がない。通常は用いるモノマーや溶媒の沸点よりも低く、用いる支持体の変形温度よりも低いことが好ましいため、 $-78^{\circ}\text{C}$ から $200^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは室温から $180^{\circ}\text{C}$ である。

#### 【0023】(2) 膜を形成するモノマー

本発明の含フッ素重合体を与えるモノマー単位はポリマーがフッ素原子を含有する様に、含フッ素モノマーを必ず含むこと以外は特に制限が無く、非フッ素含有モノマーや架橋法による性能発現のために多官能モノマーを自由な割合で併用しても良い。但し、屈折率の観点から、生成するポリマーがフッ素原子を0.1重量分率以上含むことが好ましく、特に好ましいのは、生成するポリマーが0.3重量分率以上フッ素原子を含有する場合である。本発明で好ましく用いられる含フッ素モノマーの具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロブタジエン、パーフルオロー2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソールなど）、アクリルまたはメタクリル酸の部分及び完全フッ素化アルキル、アルケニル、アリエルエステル類（例えば下記一般式で表される化合物）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類、完全または部分フッ素化ビニルエステル類、完全または部分フッ素化ビニルケトン類等であり、これらの任意のモノマーを任意の比率で組み合わせて共重合により目的のポリマーを得ることができる。

#### 【0024】

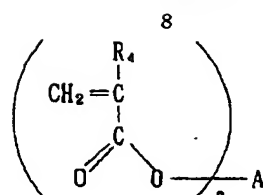
##### 【化1】



【0025】式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、炭素数1ないし3のアルキル基またはハロゲン原子を表す。 $\text{Rf}$  は完全または部分フッ素化されたアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環またはアリエル基を表す。 $\text{R}^2$  および $\text{R}^3$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヘテロ環、アリエル基または上記 $\text{Rf}$  で定義される基を表す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および $\text{Rf}$  はそれぞれフッ素原子以外の置換基を有していても良い。また、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および $\text{Rf}$  の任意の2つ以上の基が互いに結合して環構造を形成しても良い。

#### 【0026】

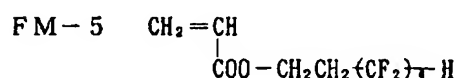
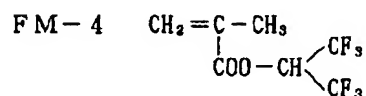
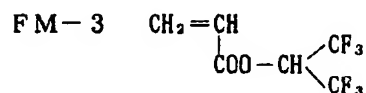
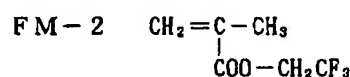
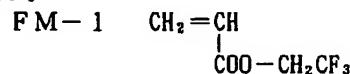
##### 【化2】



【0027】式中、 $\text{A}$  は完全または部分フッ素化された $n$ 価の有機基を表す。 $\text{R}^4$  は水素原子、炭素数1ないし3のアルキル基またはハロゲン原子を表す。 $\text{R}^4$  はフッ素原子以外の置換基を有していても良い。 $n$  は2ないし8の整数を表す。以下に本発明の低屈折率膜に好ましく用いられる含フッ素モノマーの例を挙げるが、本発明はこれらの具体的構造に限定されるものではない。

#### 【0028】

##### 【化3】



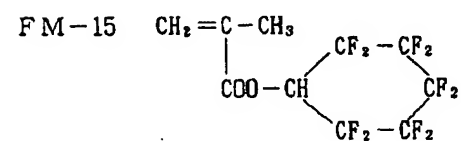
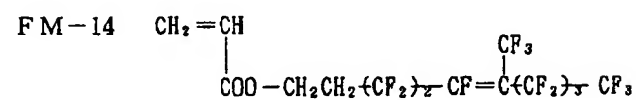
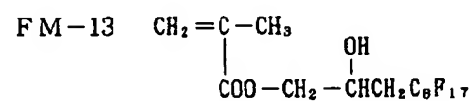
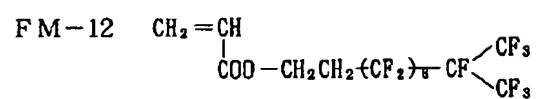
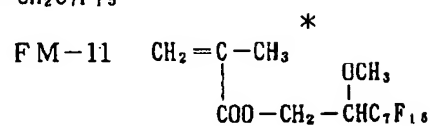
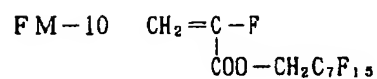
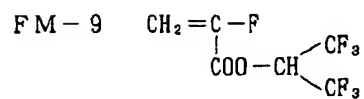
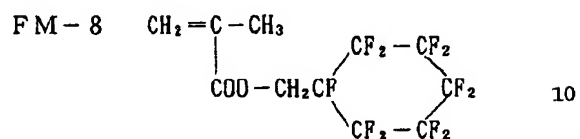
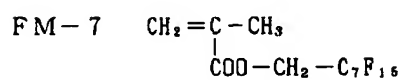
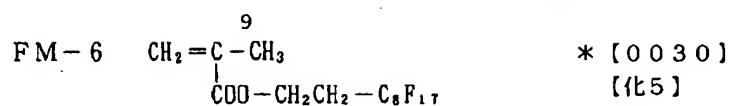
#### 【0029】

##### 【化4】

(6)

特開平 11-64601

10

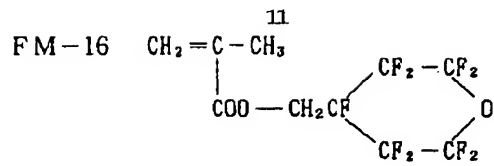


[0031]

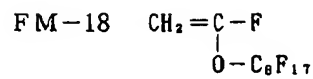
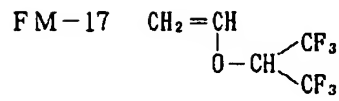
[化6]



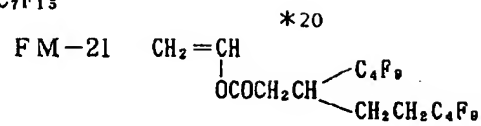
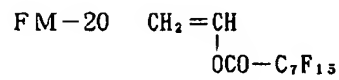
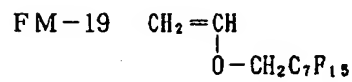
(7)



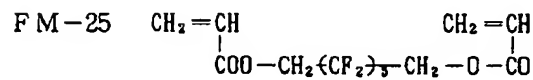
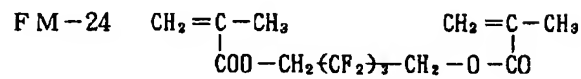
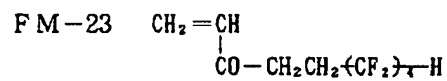
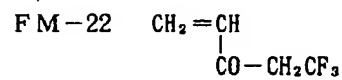
\* [0032]  
[化7]



10

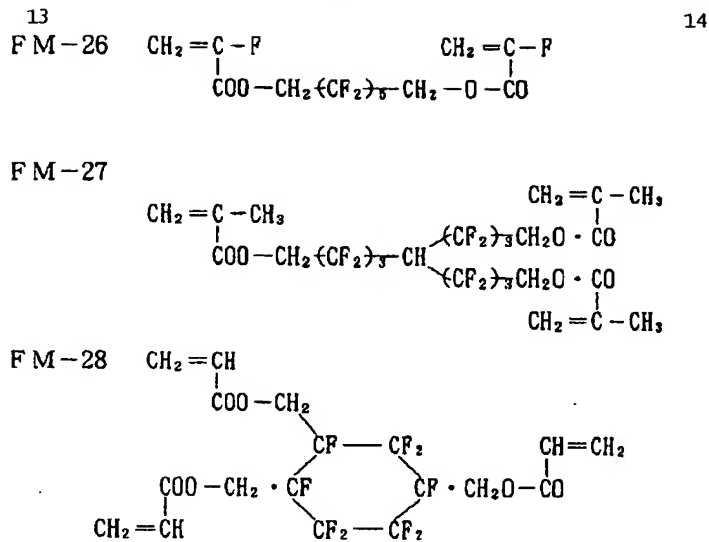


\* 20



[化8]

[0033]



【0034】また、上記の含フッ素モノマーの他に生成する膜の強度、ミクロボイドのサイズ、表面特性、表面形状等を制御する目的でフッ素原子を含有しないモノマーを併用しても良い。併用可能なモノマー単位には特に制限はなく、通常のラジカル重合またはイオン重合法で共重合可能なものであれば、好適に用いることができる。この様なモノマーの好ましい例として、例えば、オレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、シクロペンタジエン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシランなど）、不飽和カルボン酸およびその塩類（アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウムなど）、β-不飽和カルボン酸のエステル類（メチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ω-メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（付加モル数=2ないし100のもの）、ω-ヒドロキシポリエチレングリコールメタクリレート（付加モル数=2ないし100のもの）、ω-ヒドロキシポリプロピレングリコールメタクリレート（付加モル数=2ないし100のもの）、3-N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、クロロ-3-N, N, N-トリメチルアンモニオプロピルメタクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スル

ホプロピルメタクリレート、4-オキシスルホプロピルメタクリレート、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジブチル、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレートなど）、不飽和カルボン酸のアミド類（アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸など）、不飽和ニトリル類（アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど）、スチレン誘導体類（スチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、ビニル安息香酸メチル、α-メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、p-アミノメチルスチレンなど）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなど）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルクロロ酢酸ビニルなど）、その他の重合性単量体（N-ビニルイミダゾール、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドンなど）などを挙げることができる。但し、これらのモノマーは膜の屈折率を上昇させない必要最小量を共重合して用いることが望ましい。

【0035】上記例中の親水基を有するモノマーを必要量用いて膜の表面エネルギーを調節することができる。

親水基の種類は特に限定はなく、例えばカルボン酸およびその塩、スルホン酸およびその塩、硫酸半エステルおよび塩、水酸基、ポリオキシエチレン基などの構造を有するモノマーが好ましい。

【0036】また、上記の単官能モノマーに加え、任意の多官能モノマーを共重合することで膜の析出速度、硬度、溶剤に対する膨潤を制御することができる。用いる多官能モノマーには特に制限はなく市販、または合成の一分子中に複数個の重合性不飽和基を有するものであればこれを好適に使用できる。形成される低屈折率層の屈折率低下の観点から、この多官能モノマーを先に例示したフッ素原子を含有する多官能モノマーから選択しても良い。該多官能モノマーの具体例としては、例えばオレフィン類（ブタジエン、ペンタジエン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,2,5-トリビニルシクロヘキサンなど）、アクリル酸およびメタクリル酸のエステル類（エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,4-シクロヘキサジアカリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1,2,4-シクロヘキサントラメタクリレートなど）、スチレン誘導体（1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステルなど）、ビニルスルホン類（ジビニルスルホンなど）、アクリルアミド類（メチレンビスアクリルアミド、ジアクリロイルビペラジンなど）、メタクリルアミド類（メチレンビスメタクリルアミド、ジメタクリロイルビペラジンなど）などを挙げることができる。

【0037】本発明の低屈折率膜を構成する含フッ素ポリマー自身の屈折率は、フッ素原子の含有量に比例してほぼ直線的に低下する。さらに、低屈折率層の屈折率は膜を形成するポリマーの屈折率だけでは決まらず、膜中のマイクロポイド含有量の増加と共にさらに低下する。この様にフッ素含量とマイクロポイド含量の両方の両方を増加させることにより、低屈折率層の屈折率を十分に低くすることができる。従って、フッ素ポリマーは、一般に0.10重量分率以上（好ましくは、0.30～0.75重量分率、特に好ましくは0.35～0.75重量分率）のフッ素原子を含み、低屈折率層が、一般に0.05～0.50体積分率のマイクロポイドを（好ましくは0.10～0.50体積分率、特に好ましくは0.10～0.28体積分率）を含有することが好ましい。

【0038】本発明の反射防止膜は、一般に、支持体とその上に設けられた低屈折率層からなる。支持体は通常、透明フィルムである。透明フィルムを形成する材料としては、セルロース誘導体（例、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）、プロピオニル

セルロース、ブリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース及びニトロセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート（例、米国特許番号3023101号に記載のもの）、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート及び特公昭48-40414号公報に記載のポリエステル）、ポリスチレン、ポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリメチルペンテン）、ポリメチルメタクリレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド及びポリオキシエチレンを挙げることができる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート及びポリエチレンテレフタレートが好ましい。透明フィルムの屈折率は1.40～1.60が好ましい。

【0039】本発明の反射防止膜が、多層膜である場合、一般に、低屈折率層は、低屈折率層より高い屈折率を有する少なくとも一層の層（即ち、前記の高屈折率層、中屈折率層）と共に用いられる。上記より高い屈折率を有する層を形成するための有機材料としては、熱可塑性樹脂（例、ポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基を有するポリマー、またはフッ素以外のハロゲン基を有するポリマー）；熱硬化性樹脂組成物（例、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ないしエポキシ樹脂などを硬化剤とする樹脂組成物）；ウレタン形成性組成物（例、脂環式ないしは芳香族イソシアネートおよびポリオールとの組み合わせ）；およびラジカル重合性組成物（上記の化合物（ポリマー等）に二重結合を導入することにより、ラジカル硬化を可能にした変性樹脂またはブレポリマーを含む組成物）などを挙げることができる。高い皮膜形成性を有する材料が好ましい。上記より高い屈折率を有する層は、有機材料中に分散した無機系微粒子も使用することができる。上記に使用される有機材料としては、一般に無機系微粒子が高屈折率を有するため有機材料単独で用いられる場合よりも低屈折率ものを用いることができる。そのような材料例として、上記に述べた有機材料の他、アクリル系を含むビニル系共重合体、ポリエステル、アルキド樹脂、繊維素系重合体、ウレタン樹脂およびこれらを硬化せしめる各種の硬化剤、硬化性官能基を有する組成物など、透明性があり無機系微粒子を安定に分散せしめる各種の有機材料を挙げることができる。特に皮膜強度の観点から、上記硬化性官能基を有する組成物として好ましく用いられるものとして、下記の実例を挙げる事ができる。

【0040】さらに有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。これらのケイ素系化合物は一般式：

$R^{11}, R^{12}, SiX_4, \dots$

(式中、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン、エポキシ、アミノ、メルカプト、メタクリロイルないしシアノで置換された炭化水素基を表わし、 $X$ は、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、ハロゲン原子ないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な基を表わし、 $a+b$ が1または2である条件下で、 $a$ 及び $b$ はそれぞれ0、1または2である。)で表わされる化合物ないしはその加水分解生成物である。

【0041】これらに分散される無機系微粒子の好ましい無機化合物としては、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン、錫などの金属元素の酸化物を挙げることができる。これらの化合物は、微粒子状で、即ち粉末ないしは水および/またはその他の溶媒中へのコロイド状分散体として、市販されている。これらをさらに上記の有機材料または有機ケイ素化合物中に混合分散して使用する。

【0042】上記より高い屈折率を有する層を形成する材料として、被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機系材料(例、各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物(例、キレート化合物)、活性無機ポリマー)を挙げることができる。これらの好適な例としては、チタントラエトキシド、チタントラ- $i$ -プロポキシド、チタントラ- $n$ -プロポキシド、チタントラ- $n$ -ブトキシド、チタントラ- $sec$ -ブトキシド、チタントラ- $tert$ -ブトキシド、アルミニウムトラエトキシド、アルミニウムトリ- $i$ -プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ- $i$ -プロポキシド、ジルコニウムテトラ- $n$ -プロポキシド、ジルコニウムテトラ- $n$ -ブトキシド、ジルコニウムテトラ- $sec$ -ブトキシド及びジルコニウムテトラ- $tert$ -ブトキシドなどの金属アルコレート化合物；ジイソプロポキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ジブトキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ジエトキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ビス(アセチルアセトン)ジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ- $n$ -ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ- $i$ -プロポキシドモノメチルアセトアセテート及びトリ- $n$ -ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのキレート化合物；さらには炭酸ジルコニールアンモニウムあるいはジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーなどを挙げることができる。上記に述べた他に、屈折率が比較的低いが上記の化合物と併用できるものとしてとくに各種のアルキルシリケート類もしくはその加水分解物、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゲルも使用することがで

きる。

【0043】本発明の反射防止膜は、表面にアンチグレア機能(即ち、入射光を表面で散乱させて膜周囲の景色が膜表面に移るのを防止する機能)を有するように処理することができる。例えば、このような機能を有する反射防止膜は、透明フィルムの表面に微細な凹凸を形成し、そしてその表面に反射防止膜(例、低屈折率層等)を形成することにより得られる。上記微細な凹凸の形成は、例えば、無機又は有機の微粒子を含む層を透明フィルム表面に形成することにより行なわれる。あるいは、弗素樹脂微粒子とは異なる、50nm~5 $\mu$ mの粒径を有する微粒子を低屈折率層形成用塗布液に、弗素樹脂微粒子の0.1~50重量%の量で導入し、反射防止膜の最上層に凹凸を形成しても良い。アンチグレア機能を有する(即ち、アンチグレア処理された)反射防止膜は、一般に、3~30%のヘイズを有する。

【0044】本発明の反射防止膜(アンチグレア機能を有する反射防止膜が好ましい)は、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、陰極管表示装置(CRT)等の画像表示装置に組み込むことができる。このような反射防止膜を有する画像表示装置は、入射光の反射が防止され、視認性が格段に向上する。本発明の反射防止膜を備えた液晶表示装置(LCD)は、たとえば、下記の構成を有する。透明電極を有する一対の基板とその間に封入されたネマチック液晶からなる液晶セル、及び液晶セルの両側に配置された偏光板からなる液晶表示装置であって、少なくとも一方の偏光板が表面に本発明の反射防止膜を備えている液晶表示装置。

【0045】本発明の反射防止膜の低屈折率層は、たとえば、この層を形成するための塗布液(水及び/又は有機溶剤中に分散したフッ素樹脂微粒子)を、カーテンフローコート、ディップコート、スピンコート、ロールコート等の塗布法によって、透明フィルムあるいは高又は中屈折率層等に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0046】本発明においては、中間層としてハードコート層、防湿防止層、帯電防止層等を、透明フィルム上に設けることもできる。ハードコート層としては、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系のポリマー及び/又はオリゴマー及びモノマーの他に、シリカ系の材料も使用することができる。

【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1(反射防止層の塗設と性能評価)

下記表1記載の低屈折率層塗布液(C1~C5)を用いてトリアセチルセルロース(以下TACと称す)フィルム上にバーコータを用いて塗布、同表に記載の条件で重合させて100nmの低屈折率層を形成した。得られた膜(X1~X5)について屈折率、視感反射率(光波長

400nm～700nmの平均反射率値)の測定および膜強度評価を実施した。低屈折率層の空隙率は層の屈折率をアッペ屈折率系で測定し、用いた層構成成分の組成から得られる層の屈折率の計算値との差から空気の種類分率を逆算した。膜強度は、指先、ティッシュ、消しゴム、指爪先で擦り、目視観察し、指先で傷付くものを \*

\*0、ティッシュで傷付くもの1、消しゴムで傷付くものを2、指爪先で傷付くものを3、どの方法でも傷付かないものを4とした。結果は表2に示した。

【0048】

【表1】

表1

番号	含フッ素モノマー	モノマー	開始剤	溶媒	重合条件	備考
C1	PM-4 7g	ジニルベンゼン 3g	光開始剤1 0.7g 増感剤1 0.3g	n-ブタノール 80g	12W/cm <sup>2</sup> ヘキサン洗浄 45秒 空気乾燥	本発明
C2	PM-7 7.5g	ペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2.5g	光開始剤1 0.5g 増感剤1 0.2g	酢酸エチル 150g	25W/cm <sup>2</sup> 空気乾燥 30秒	本発明
C3	PM-13 3.5g PM-7 4g	ペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2.5g	光開始剤1 0.6g 増感剤1 0.2g	2-ブタノール 100g	20W/cm <sup>2</sup> 80℃乾燥 40秒	本発明
C4	PM-7 5.5g PM-25 1.5g PM-27 3g	なし	光開始剤1 1.0g 増感剤1 0.3g	ジメチルアセトン 80g	20W/cm <sup>2</sup> ヘキサン洗浄 50秒 空気乾燥	本発明
C5	PM-7 7.5g	ペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2.5g	熱開始剤1 1.2g	2-ブタノール 100g 流動ヘキサン 20g	120℃ ヘキサン洗浄 6時間 空気乾燥	本発明
D1	なし +予め合成した PM-4/DVB(80/20) のラテックス(平均粒子径35nm)7.5g を添加	メタクリル酸メチル ペンタエリスリトールヘキサアクリレート 1.0g	光開始剤1 0.7g 増感剤1 0.2g	2-ブタノール 100g	20W/cm <sup>2</sup> ヘキサン洗浄 45秒 空気乾燥	比較例
D2	なし	ペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2.5g	光開始剤1 0.7g 増感剤1 0.2g	ジメチルアセトン 80g	20W/cm <sup>2</sup> 60秒 均一系 ヘキサン洗浄 空気乾燥	比較例

光開始剤1：イルガキュア7907(チバガイギー社製) 増感剤1：メタキュア-DTX(日本化薬社製) 熱開始剤：V-801(和光純薬社製)

【0049】

※ ※【表2】

表2

番号	塗布液	屈折率	反射率	空隙率	膜強度	備考
X1	C1	1.34	0.7%	20	4	本発明
X2	C2	1.35	0.5	16	4	"
X3	C3	1.34	0.6	18	4	"
X4	C4	1.33	0.7	24	3	"
X5	C5	1.36	0.6	18	4	"
Y1	D1	1.45	4.0	22	0	比較例
Y2	D2	1.55	4.5	3	4	"

【0050】上記低屈折率層塗布液を表1に示す本発明外の構成の塗布液(D1～D2)に置き換えた以外は実施例1と同じにして比較サンプル(Y1～Y2)を得た。得られた膜を上記実施例1と同じ方法で膜の屈折率、視感反射率の測定および膜強度測定を実施した。結果を表2に示した。本実施例から明らかなように、本発明の反射防止膜は非常に低い反射率と広い波長領域を有する優れた反射防止性能を有するだけでなく、十分に強靱な膜強度を有していることがわかる。

【0051】実施例2(重層型反射防止フィルムの作成)

(1)第1層(ハードコート層)の塗設

90μmの厚みを有するTACフィルムに5重量%のジ

ペンタエリスリトールヘキサアクリレートと光重合開始剤(商品名：イルガキュア907、チバガイギー社製)0.5重量%、光増感剤(商品名：カヤキュア-DTX、日本化薬社製)0.2重量%を含むトルエン溶液をワイヤーバーを用いて8μmの厚さに塗布し、これを乾燥後、100℃に加熱して12W/cm<sup>2</sup>の高圧水銀灯を用いて1分間紫外線照射し架橋した。その後室温まで放冷した。得られた層の膜厚は5μmであり、屈折率は1.535であった。

【0052】(2)第2層(高屈折率層)の塗設  
別途合成したポリ(n-ブチルメタクリレート-コメタクリル酸)ラテックス(共重合組成重量比80:20、平均粒子径63nm、固形分濃度12.5重量%:

HP1) 100 g、酸化錫微粒子(石原産業(株)より入手の物) 25 gを混合し、さらに、ジベンタエリスルトールヘキサアクリレート6 g、光重合開始剤(商品名: イルガキュア907、チバガイギー社製) 0.5 g、光増感剤(商品名: カヤキュア-DETX、日本化薬社製) 0.2 g酢酸エチル20 gをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1 gを用いて水100 gに乳化分散した乳化物液を混合、攪拌して塗布溶液を調製した。この液を上記で作成した第1層の上にワイヤーバーを用いて塗布し、これを乾燥後、100℃に加熱して12 W 10

/cmの高圧水銀灯を用いて1分間紫外線照射し架橋、\*

表 3

番号	第3層素材	反射率	膜強度	備考
ARF1	X1	0.3%	4	本発明
ARF2	X2	0.2	4	"
ARF3	X2	0.2	4	"
ARF4	X3	0.3	3	"
ARF5	X4	0.3	4	"
CF1	Y1	2.9	0	本発明
CF2	Y2	3.8	4	"

【0055】本実施例から明らかなように、本発明の反射防止膜は非常に低い反射率と広い波長領域を有する優れた反射防止性能を有するだけでなく、十分に強靱な膜強度を有していることがわかる。

【0056】実施例3(反射防止フィルムを設置した表示装置の作成)

上記実施例2で作成した反射防止フィルムX2を日本電気株式会社より購入したパーソナルコンピュータPC 9821NS/340Wの液晶ディスプレイ表面に貼り付け、表示装置サンプルを作成し、その表面反射による風景の映り込み程度を目視にて評価した。同様に表記方法で用いる反射防止フィルムを上記実施例2で作成したフィルムX3、X5、Y2として表示装置サンプルを作成した。本発明の反射防止フィルムX2、X3、X5を設置した表示装置は周囲の風景映り込みが殆どなく、快適な視認性を示したのに対し、比較用フィルムY2を設置した表示装置は周囲の映り込みが多く、視認性が劣るものであった。

\*その後室温まで放冷した。得られた層の膜厚は0.16 μmであり、屈折率は1.68であった。

【0053】(3)第3層(低屈折率層)の作成  
上記で作成した第2層の上に第3層として実施例1に示したX1~X5、Y1、Y2の低屈折率層を塗布、重合して多層サンプルARF1~ARF5(本発明)、CF1~CF2(比較例)を作製した。表3にこれらのサンプルの表面反射率、膜強度の評価結果を併せて示す。評価方法は実施例1に示した方法に同じである。

【0054】

【表3】

※【0057】

【発明の効果】本発明では低屈折率まくの製造過程で重合により凝集析出するポリマーを用いることで空隙を有する膜の製膜工程上、空隙を損なうことなく、粒子間の付着性を改良することができる。これによって反射防止膜として非常に良好な光学特性を発現し、膜強度、耐傷性等の膜物性に優れた、安価で大面積な反射防止膜を製造適性を有した形で提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止膜の代表的な一例の断面図を示す。

【図2】本発明の反射防止膜の代表的な一例の断面図を示す。

【符号の説明】

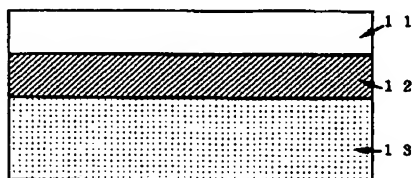
11、21: 低屈折率層

12、24: 高屈折率層

22: 中屈折率層

※40 13、23: 透明フィルム

【図1】



【図2】

